

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-307623  
(P2003-307623A)

(43)公開日 平成15年10月31日(2003.10.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
B 3 2 B 7/12		B 3 2 B 7/12	2 H 0 9 1
// G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-116501(P2002-116501)

(22)出願日 平成14年4月18日(2002.4.18)

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 磯▲ざき▼ 孝徳

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 林 哲史

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 藤原 直樹

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 偏光板

(57)【要約】

【課題】 ポリビニルアルコール系偏光フィルムと酢酸セルロース系保護フィルムの間面に耐水性の優れた接着層を設けることで、高温・高湿度下においても偏光性能の著しい低下が起こることがなく、耐湿熱性に優れた偏光板を提供する。

【解決手段】 ポリビニルアルコール系偏光フィルムの少なくとも片面に、ビニルアルコール系重合体および無機層状化合物を含有する樹脂組成物からなる接着層を介して酢酸セルロース系保護フィルムを設けてなる偏光板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコール系偏光フィルムの少なくとも片面に、ビニルアルコール系重合体および無機層状化合物を含有する樹脂組成物からなる接着層を介して酢酸セルロース系保護フィルムを設けてなる偏光板。

【請求項2】 ビニルアルコール系重合体が $\alpha$ -オレフィン単位を1～24モル%含有する変性ビニルアルコール系重合体である請求項1記載の偏光板。

【請求項3】 無機層状化合物が膨潤性を有する無機層状化合物である請求項1または2記載の偏光板。

【請求項4】 樹脂組成物がビニルアルコール系重合体および無機層状化合物の他に更に架橋剤を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の偏光板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐湿熱性に優れた偏光板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光の透過および遮断機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに、液晶ディスプレイ(LCD)の基本的な構成要素である。このLCDの適用分野も、開発初期の頃の電卓および腕時計などの小型機器から、近年では、ノート型パソコン、ワープロ、液晶カラープロジェクタ、車載用ナビゲーションシステム、液晶テレビ等の広範囲での使用が増えてきたことから、従来品以上に耐久性、特に高温・高湿度下での耐湿熱性に優れた偏光板が求められるようになってきている。

【0003】偏光板は、一般に、ポリビニルアルコールフィルム(以下、これを「PVAフィルム」と略記し、この原料であるポリビニルアルコールを「PVA」と略記することがある)を一軸延伸させ、ヨウ素や二色性染料を用いて染色するか、または染色して一軸延伸させた後、ホウ素化合物で固定処理を行うことにより(染色と固定処理が同時の場合もある)得られた偏光フィルムに、三酢酸セルロース(TAC)フィルムや酢酸・酪酸セルロース(CAB)フィルムなどの保護フィルムを貼り合わせることで製造される。

【0004】これらのうち、ヨウ素を用いて染色した偏光フィルムは、製造後の初期における偏光性能には優れるものの、熱に対する耐久性や水に対する耐久性が劣るため、高温・高湿の状態では偏光性能が低下するという問題がある。偏光フィルムの耐久性を向上させるために、PVAを変性したり、偏光フィルムの製造時にホウ素化合物で固定処理するなどして架橋させたり、熱処理を施したり、あるいは偏光フィルムに透湿度の低い高分子化合物からなるフィルムを貼り合わせるなどの方法が試みられているが、いずれの方法も十分であるとはいえない。

【0005】また、二色性染料を用いて染色した偏光フィルムは、ヨウ素系偏光フィルムと比べて熱及び水に対する耐久性に優れるものの、高温・高湿度下ではPVA分子の配向緩和が起こり、徐々に偏光性能が低下すると言った問題点を有している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術における欠点を解消して、高温・高湿度下でも偏光性能の著しい低下が起こらない、耐湿熱性に優れた偏光板を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、偏光板を構成するポリビニルアルコール系偏光フィルムと保護フィルムの接着層に着目して検討を重ねた結果、ビニルアルコール系重合体および無機層状化合物を含有する樹脂組成物を接着層として用いることにより、高温・高湿度下でも偏光性能の著しい低下が起こらない、耐湿熱性に優れた偏光板が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムの少なくとも片面に、ビニルアルコール系重合体(以下、これを「PVA系重合体」と略記することがある)および無機層状化合物を含有する樹脂組成物からなる接着層を介して酢酸セルロース系保護フィルムを設けてなることを特徴とする偏光板を提供する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明についてさらに詳しく説明する。本発明において偏光フィルムの原料として用いられるPVAは、例えばビニルエステルを重合して得られたポリビニルエステルをけん化することにより製造される。またPVAの主鎖に不飽和カルボン酸またはその誘導体、不飽和スルホン酸またはその誘導体、炭素数2～30の $\alpha$ -オレフィンなどを15モル%未満の割合でグラフト共重合した変性PVAや、ビニルエステルと不飽和カルボン酸またはその誘導体、不飽和スルホン酸またはその誘導体、炭素数2～30の $\alpha$ -オレフィンなどを15モル%未満の割合で共重合した変性ポリビニルエステルをけん化することにより製造される変性PVAや、未変性または変性PVAをホルマリン、ブチルアルデヒド、ベンツアルデヒドなどのアルデヒド類で水酸基の一部を架橋したいわゆるポリビニルアセタール樹脂などを挙げることができる。

【0009】前記のビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが例示される。

【0010】変性PVAに使用されるモノマーは、主として変性を目的に共重合されるもので、本発明の趣旨を損なわない範囲で使用される。このようなモノマーとし

て、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどのオレフィン類；アクリル酸およびその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体などのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体などのメタクリルアミド誘導体；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸およびその塩またはそのエステル；イタコン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどを挙げることができる。これらのなかでも $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にエチレンが好ましい。

【0011】変性PVAの変性量は15モル%未満であるのが好ましい。

【0012】PVAのけん化度は、耐久性の点から90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましく、98モル%以上がさらに好ましく、特に99モル%以上が最も好ましい。

【0013】前記けん化度とは、けん化によりビニルアルコール単位に変換されうる単位の中で、実際にビニルアルコール単位にけん化されている単位の割合を示したものである。なお、PVAのけん化度は、JIS記載の

方法により測定を行った。

【0014】PVAの重合度は、偏光性能の点から500以上が好ましく、1000以上がより好ましく、1500以上がさらに好ましく、特に2500以上が最も好ましい。PVA重合度の上限は8000以下が好ましく、6000以下がより好ましい。

【0015】なお、前記PVAの重合度は、JIS K 6726に準じて測定される。すなわち、PVAを再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度から求められる。

【0016】前記PVAを使用してPVAフィルムを製造する方法としては、例えばPVAを溶剤に溶解したPVA溶液を使用して、流延製膜法、湿式製膜法（貧溶媒中への吐出）、ゲル製膜法（PVA水溶液を一旦冷却ゲル化した後、溶媒を抽出除去し、PVAフィルムを得る方法）、およびこれらの組み合わせによる方法や、含水PVA（有機溶剤などを含んでいても良い）を溶解して行う溶融押出製膜法などを採用することができる。これらのなかでも流延製膜法および溶融押出製膜法が、良好な偏光フィルムが得られることから好ましい。

【0017】PVAフィルムを製造する際に使用されるPVAを溶解する溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、グリセリン、水などを挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を使用することができる。これらのなかでも、ジメチルスルホキシド、水、あるいはグリセリンと水の混合溶媒が好適に使用される。

【0018】PVAフィルムを製造する際に使用するPVA溶液または含水PVAのPVA濃度は、10～70重量%が好適であり、10～60重量%がより好適であり、13～55重量%がさらに好適であり、特に15～50重量%が最も好適である。このPVA溶液または含水PVAには、必要に応じて可塑剤、界面活性剤、二色性染料などを含有させてもよい。

【0019】PVAフィルムを製造する際に可塑剤として、多価アルコールを添加することが好ましい。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジグリセリン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を使用することができる。これらの中でも延伸性向上効果からジグリセリンやエチレングリコールやグリセリンが好適に使用される。

【0020】多価アルコールの添加量としては、PVA

100重量部に対して1~30重量部が好ましく、3~25重量部がより好ましく、特に5~20重量部が最も好ましい。1重量部より少ないと、染色性や延伸性が低下する場合があります、30重量部より多いと、PVAフィルムが柔軟になりすぎて、取り扱い性が低下する場合があります。

【0021】PVAフィルムを製造する際には、界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤の種類としては特に限定はないが、アニオン性あるいはノニオン性の界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、たとえば、ラウリン酸カリウムなどのカルボン酸型、オクチルサルフェートなどの硫酸エステル型、ドデシルベンゼンスルホネートなどのスルホン酸型のアニオン性界面活性剤が好適である。ノニオン性界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのアルキルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレンラウレートなどのアルキルエステル型、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテルなどのアルキルアミン型、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドなどのアルキルアミド型、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテルなどのポリプロピレングリコールエーテル型、オレイン酸ジエタノールアミドなどのアルカノールアミド型、ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテルなどのアリルフェニルエーテル型などのノニオン性界面活性剤が好適である。これらの界面活性剤の1種あるいは2種以上の組み合わせで使用する

ことができる。  
【0022】界面活性剤の添加量としてはPVA100重量部に対して0.01~1重量部が好ましく、0.02~0.5重量部がより好ましく、特に0.05~0.3重量部が最も好ましい。0.01重量部より少ないと延伸性向上や染色性向上の効果が現れにくく、1重量部より多いと、PVAフィルムの表面に溶出してブロッキングの原因になり、取り扱い性が低下する場合がある。

【0023】PVAフィルムの厚さは好ましくは5~150 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは20~100 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは30~90 $\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは35~80 $\mu\text{m}$ である。

【0024】PVAフィルムから偏光フィルムを製造するには、例えば該PVAフィルムを染色、一軸延伸、固定処理、乾燥処理、さらに必要に応じて熱処理を行えばよく、染色、一軸延伸、固定処理の操作順に特に制限はない。また、一軸延伸を二回またはそれ以上行っても良い。

【0025】染色は、一軸延伸前、一軸延伸時、一軸延伸後のいずれでも可能である。染色に用いる染料としては、ヨウ素-ヨウ化カリウム；ダイレクトブラック 17、19、154；ダイレクトブラウン 44、106、195、210、223；ダイレクトレッド 2、

23、28、31、37、39、79、81、240、242、247；ダイレクトブルー 1、15、22、78、90、98、151、168、202、236、249、270；ダイレクトバイオレット 9、12、51、98；ダイレクトグリーン 1、85；ダイレクトイエロー 8、12、44、86、87；ダイレクトオレンジ 26、39、106、107などの二色性染料などが、1種または2種以上の混合物で使用できる。通常染色は、PVAフィルムを上記染料を含有する溶液中に浸漬させることにより行うことが一般的であるが、PVAフィルムに混ぜて製膜するなど、その処理条件や処理方法は特に制限されるものではない。

【0026】一軸延伸には、PVAフィルムを温水溶液中（前記染料を含有する溶液中や後記固定処理浴中でもよい）で延伸する湿式延伸法、または含水後のPVAフィルムを空气中で延伸する乾熱延伸法を使用することができる。延伸温度は、特に限定されないが、PVAフィルムを温水中で延伸（湿式延伸）する場合は30~90 $^{\circ}\text{C}$ が、また乾熱延伸する場合は50~180 $^{\circ}\text{C}$ が好適である。また一軸延伸の延伸倍率（多段の一軸延伸の場合には合計の延伸倍率）は、偏光性能の点から4倍以上が好ましく、特に5倍以上が最も好ましい。延伸倍率の上限は特に制限はないが、8倍以下であると均一な延伸が得られやすいので好ましい。延伸後のフィルムの厚みは、3~75 $\mu\text{m}$ が好ましく、5~50 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0027】PVAフィルムへの上記染料の吸着を強固にすることを目的に、固定処理を行うことが多い。固定処理に使用する処理浴には、通常、ホウ酸および/またはホウ素化合物が添加される。また、必要に応じて処理浴中にヨウ素化合物を添加してもよい。

【0028】延伸フィルムの乾燥処理（熱処理）は、30~150 $^{\circ}\text{C}$ で行うのが好ましく、50~150 $^{\circ}\text{C}$ で行うのがより好ましい。

【0029】以上のようにして得られた偏光フィルムの少なくとも片面に、接着層を介して酢酸セルロース系保護フィルムを貼り合わせるにより偏光板を製造する。酢酸セルロース系保護フィルムとしては、三酢酸セルロースフィルム、二酢酸セルロースフィルム、酢酸・酪酸セルロースフィルムなどが用いられる。酢酸セルロース系保護フィルムは、プラズマ処理、プラズマコーティング処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、高周波処理、電子線処理等の公知の物理的処理、あるいは酸またはアルカリ溶液による化学的処理が施されていてもよい。酢酸セルロース系保護フィルムの厚みについて特に制限はなく、通常25~200 $\mu\text{m}$ の厚みのものが用いられる。

【0030】本発明において接着層を構成する樹脂組成物の成分として用いられるPVA系重合体は、ビニルエステルを重合して得られたポリビニルエステルをけん化

することにより製造される。ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが例示され、一般的には酢酸ビニルが用いられる。

【0031】また、ビニルエステルと炭素数2～30の $\alpha$ -オレフィンとを共重合した変性ポリビニルエステルをけん化することにより製造される変性PVA系重合体を樹脂組成物の成分として用いることで、偏光板の高温・高湿度下での耐湿熱性をより一層向上させることができる。このような $\alpha$ -オレフィンとして、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどを例示することができ、これらの中でもエチレンが好ましい。変性PVA系重合体における $\alpha$ -オレフィンの含有量は1～24モル%であり、好ましくは2～19モル%、さらに好ましくは3～15モル%である。 $\alpha$ -オレフィンの含有量が1モル%未満の場合には、 $\alpha$ -オレフィンを含有させたことによる効果が十分発現しないことがあり、また、 $\alpha$ -オレフィンの含有量が多くなり過ぎると、変性PVA系重合体の水溶性が低下してPVAが本来有する特長が損なわれやすくなり、 $\alpha$ -オレフィンの含有量が24モル%を超えると、この傾向は著しくなる。

【0032】ビニルエステルと $\alpha$ -オレフィンを共重合させる際には、必要に応じて、共重合可能な不飽和単量体を本発明の効果を損なわない範囲で使用する事ができる。このような不飽和単量体として、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンなどを挙げることができる。変性PVA系重合体における不飽和単量体の含有量は10モル%未満であることが好ましく、5モル%未満であることがより好ましく、2モル%未満であることが特に好ましい。

【0033】PVA系重合体の重合度は、好ましくは100～3000であり、より好ましくは200～2000であり、特に好ましくは300～1500である。PVA系重合体の重合度が100未満の場合には、PVA系重合体および無機層状化合物を含有する樹脂組成物から形成される接着層の接着力および強度が不足する傾向がある。また、PVA系重合体の重合度が3000を超える場合には、PVA系重合体および無機層状化合物を含有する樹脂組成物から調製される接着剤溶液の粘度が高くなり過ぎるために、接着剤溶液を塗布する際の作業性が低下して偏光板の生産性が低下する傾向がある。

【0034】なお、前記PVA系重合体の重合度は、J

ISK 6726に準じて測定される。すなわち、PVA系重合体を再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度から求められる。

【0035】PVA系重合体のけん化度は、PVA系重合体および無機層状化合物を含有する樹脂組成物から形成される接着層の耐久性の点から90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましく、99モル%以上が特に好ましい。

【0036】前記けん化度とは、けん化によりビニルアルコール単位に変換されうる単位の中で、実際にビニルアルコール単位にけん化されている単位の割合を示したものである。なお、PVA系重合体のけん化度は、JIS記載の方法により測定を行った。

【0037】本発明において用いられる無機層状化合物とは、原子が共有結合等によって強く結合して密に配列したシートが、ファンデルワールス力、静電気力などの弱い力によってほぼ平行に積み重なった構造を持つ無機化合物を言う。無機層状化合物は、目的とする偏光板の耐水性の点から、シート同士の間隔(X線回折法により求めることができる)で、粒子の平均粒径(粒子が板状の場合には、平面方向の平均粒子径)を除いた値が100～10000の範囲にあることが好ましく、500～9000の範囲にあることがより好ましく、1000～8000の範囲にあることが特に好ましい。無機層状化合物は粒子の平均粒径が異なるものをブレンドして使用した方が好ましい。

【0038】本発明において使用可能な層状無機化合物としては、例えば、雲母類、タルク、モンモリロナイト、カオリナイト、バーミキュライトなどが挙げられる。

【0039】上記した層状無機化合物の中でも、有機溶剤又は無機溶剤に浸漬することで膨潤または劈開する性質を有する層状無機化合物(本明細書中では、このような層状無機化合物を一括して「膨潤性無機化合物」と称する)が、PVA系重合体と組み合わせて樹脂組成物としたときに特に優れた耐水性を発現することから、好ましく用いられる。ここで、層状無機化合物が膨潤するとは、層状無機化合物を大過剰の有機溶剤又は無機溶剤に浸漬した際に、X線回折法で見た層相互の間隔が広がる現象を言い、層状無機化合物が劈開するとは、同様の操作を加えたときに、層相互の間隔を示すピークが小さくなるか又は消滅するような挙動を示す現象をいう。なお、膨潤性無機化合物のうちでも、水によって膨潤または劈開するものが、耐湿熱性に優れた偏光板を得る観点から最も優れており、好ましい。

【0040】膨潤性無機化合物としては、バーミキュライト、モンモリロナイト、層間にリチウム、ナトリウム等がインターカレートされた合成膨潤性フッ素雲母等が挙げられる。なかでも水溶媒で劈開性を有するモンモリロナイト、膨潤性フッ素雲母が好ましく、劈開性に特に

優れ、かつ合成物であることによる品質の均一性、高純度などの特性を有することから層間にリチウム、ナトリウム等がインターカレートされた膨潤性フッ素雲母が最適である。

【0041】PVA系重合体および無機層状化合物を用いて樹脂組成物を製造するに当たって、PVA系重合体と無機層状化合物の配合比について特に制限はないが、樹脂組成物から形成される接着層にバリアー性を付与するという観点から、PVA系重合体と無機層状化合物の両者に対する無機層状化合物の重量比率（無機層状化合物／（PVA系重合体＋無機層状化合物））で1重量%以上であることが好ましく、3重量%以上がより好ましく、5重量%以上が特に好ましく、8重量%が最も好ましい。また、PVA系重合体と無機層状化合物の両者に対する無機層状化合物の重量比率は70重量%以下であることが好ましい。無機層状化合物の重量比率が70重量%を超える場合には、接着剤溶液の粘度が高くなり過ぎて、接着剤溶液を塗布する際の作業性が低下する傾向がある。無機層状化合物の重量比率は、接着層の透明性の点から50重量%以下であることがより好ましく、接着剤溶液の粘度の上昇を抑えて、その均一な塗布を実現するという観点から30重量%以下が最も好ましい。

【0042】本発明においては、樹脂組成物の成分として、PVA系重合体および層状無機化合物にさらにPVA系重合体の架橋剤を添加することができ、これにより接着層の耐水性を向上させることができる。この目的に使用できる架橋剤としては特に制限なく、公知のいずれの架橋剤も好ましく使用することができる。架橋剤の例としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリアミドポリ尿素、ジメチロール尿素、ジメチロールメラミン、多価エポキシ化合物、ジアルデヒド化合物、多価イソシアネート樹脂、アジリジン化合物、ポリアミドアミンエピクロヒドリン化合物、活性化ビニル化合物、ジカーボネート化合物、コロイダルシリカ、ジルコニウム塩、多価金属塩、ホウ酸、リン酸、ポリアクリル酸、ジカルボン酸、アジピン酸無水物、コハク酸無水物、テトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトン）チタネートなどのチタン化合物等を挙げることができ、このほか、3-グリシドプロピルメトキシシラン等のカップリング剤、パーオキサイド等のラジカル発生剤等の使用も可能である。

【0043】上記した架橋剤の中でも、活性化ビニル化合物、ジカーボネート化合物、コロイダルシリカ、ジルコニウム塩、多価金属塩、ホウ酸、リン酸、ポリアクリル酸、ジカルボン酸、アジピン酸無水物、コハク酸無水物、テトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトン）チタネートなどのチタン化合物は粘度と接着強度などのバランスに優れており、最適である。

【0044】架橋剤の添加量は、（架橋剤／（PVA系

重合体＋架橋剤）で0.5重量%以上であることが好ましく、1重量%以上がより好ましく、2重量%以上が特に好ましい。PVA系重合体と架橋剤の両者に対する架橋剤の重量比率が0.5重量%未満の場合には、架橋剤を添加したことにより効果が発現しない。また、PVA系重合体と架橋剤の両者に対する架橋剤の重量比率は50重量%以下であることが好ましく、40重量%以下がより好ましく、30重量%以下が特に好ましい。架橋剤の重量比率が50重量%を越えると、樹脂組成物から形成される接着層の透明性および耐水性などが低下する傾向がある。

【0045】PVA系重合体および無機層状化合物を含有する樹脂組成物から接着剤溶液を製造する方法としては特に制限はなく、例えば、（1）あらかじめ層状無機化合物を水に分散させた中にPVA系重合体を加えた後、加熱し溶解する方法、（2）層状無機化合物の分散液とPVA系重合体溶液をそれぞれ別個に調製し、これらをブレンドする方法、（3）水、PVA系重合体および層状無機化合物を一度に容器に投入し、溶解する方法などが挙げられる。架橋剤をさらに添加する場合には、上記した方法にしたがって接着剤溶液を製造する際に任意の段階で架橋剤を投入するか、あるいは上記した方法にしたがって製造した接着剤溶液を塗布する際に、接着剤溶液にあらかじめ別個に調製しておいた架橋剤の溶液を混合しながら塗布する方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】接着剤溶液の塗布量は、乾燥した状態で測定した厚み（接着層の厚み）が0.5～20μmであることが好ましく、1～5μmであることがより好ましい。接着層の厚みが0.5μm未満では、十分な耐水性が発現しないことがあり、一方20μmを超えると接着剤溶液の乾燥時の負荷が大きくなる傾向があり、偏光板を製造する上で問題である。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において「%」および「部」は、特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例および比較例中の二色性比は以下の方法により評価した。

【0048】二色性比：得られた偏光フィルムの偏光性能を評価する指標として二色性比を使用した。この二色性比は、日本電子機械工業会規格（EIAJ）LD-201-1983に準拠し、分光光度計を用いて、C光源、2度視野にて測定・計算して得た透過率Ts（%）と偏光度P（%）を使用して下記の式から求めた。  
二色性比＝ $10 \log (Ts / 100 - (Ts / 100) \times P / 100) / 10 \log (Ts / 100 + (Ts / 100) \times P / 100)$

【0049】実施例1

## 1) 接着剤溶液の調製

ビニルアルコール系重合体として、重合度500、けん化度99.0モル%、エチレン含量8モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールを熱水に溶解し、20%の溶液(樹脂溶液A)を調製した。無機層状化合物として、膨潤性フッ素雲母(コープケミカル社製 ME-100)を6%の濃度になるように水に分散し、これを家庭用ミキサーを用いて15分間攪拌して分散液(フィラー分散液B)を調製した。樹脂溶液Aとフィラー分散液Bを全固形分に対するフッ素雲母の比率が20%になるように混合し、これにさらに架橋剤としてテトライソプロピルチタネートを全固形分に対して2重量%の割合で混合し、接着剤溶液を調製した。

## 2) 偏光板の作製

ポリビニルアルコール系偏光フィルムに、上記1)において調製した接着剤溶液をグラビアコートし、これに表面をけん化処理した三酢酸セルロースフィルムを貼り合わせた。この三酢酸セルロースフィルムの貼り合わせを片面ずつ2回繰り返し、偏光フィルムの両面に三酢酸セルロースフィルムを貼り合わせた後、50℃で乾燥して接着させ、偏光膜の両面に三酢酸セルロースフィルムが貼り合わされた偏光板を得た。偏光板の断面を観察したところ、接着剤層の厚みは3μmであり、接着剤溶液の塗工斑は認められなかった。得られた偏光板の透過率は\*

\*42.57%、偏光度は99.98%であり、それらの値から計算により求めた二色性比は58.22であった。この偏光板を80℃90%RHの恒温恒湿機に入れて1000時間の耐久性試験を行った。1000時間後の偏光性能は43.64%、偏光度99.85%、二色性比53.51であった。

## 【0050】実施例2～5

接着剤溶液に用いるビニルアルコール系重合体、無機層状化合物および架橋剤の種類および添加量を表1に示すように変化させた以外は実施例1と同様の操作を行い偏光板を作製した。得られた偏光板について、透過率、偏光度および二色性比を求めた結果を表2に示した。さらに実施例1と同様にして耐久性試験を行い、得られた結果を表2に示した。

## 【0051】比較例1および2

接着剤溶液に用いるビニルアルコール系重合体、無機層状化合物および架橋剤の種類および添加量を表1に示すように変化させた以外は実施例1と同様の操作を行い偏光板を作製した。得られた偏光板について、透過率、偏光度および二色性比を求めた結果を表2に示した。さらに実施例1と同様にして耐久性試験を行い、得られた結果を表2に示した。

## 【0052】

## 【表1】

	PVA系重合体			無機層状化合物		架橋剤	
	エチレン変性量(モル%)	重合度	けん化度(モル%)	種類	添加量(重量%)	種類	添加量(重量%)
実施例1	8	500	99.0	膨潤性フッ素雲母	20	テトライソプロピルチタネート	2
実施例2	7	1000	98.5	膨潤性フッ素雲母	20	テトライソプロピルチタネート	2
実施例3	5	300	98.5	膨潤性フッ素雲母	20	—	0
実施例4	8	500	99.0	膨潤性フッ素雲母	10	—	0
実施例5	0	500	99.0	膨潤性フッ素雲母	20	—	0
比較例1	0	500	99.0	—	0	—	0
比較例2	8	500	99.0	—	0	テトライソプロピルチタネート	2

## 【0053】

## ※ ※【表2】

	初期性能			耐久性試験後		
	透過率(%)	偏光度(%)	二色性比	透過率(%)	偏光度(%)	二色性比
実施例1	42.57	99.98	58.22	43.63	99.85	53.51
実施例2	42.57	99.98	58.22	43.96	99.78	53.46
実施例3	42.57	99.98	58.22	44.34	99.45	48.96
実施例4	42.57	99.98	58.22	44.50	99.03	44.86
実施例5	42.57	99.98	58.22	44.92	98.34	43.07
比較例1	42.57	99.98	58.22	45.97	95.08	34.77
比較例2	42.57	99.98	58.22	45.68	96.43	37.98

## 【0054】

★ル系偏光フィルムと酢酸セルロース系保護フィルムの中

【発明の効果】本発明の偏光板は、ポリビニルアルコール系重合体および無機層状化合物を含有するフィルムに、上記1)において調製した接着剤溶液をグラビアコートし、これに表面をけん化処理した三酢酸セルロースフィルムを貼り合わせた。この三酢酸セルロースフィルムの貼り合わせを片面ずつ2回繰り返し、偏光フィルムの両面に三酢酸セルロースフィルムを貼り合わせた後、50℃で乾燥して接着させ、偏光膜の両面に三酢酸セルロースフィルムが貼り合わされた偏光板を得た。偏光板の断面を観察したところ、接着剤層の厚みは3μmであり、接着剤溶液の塗工斑は認められなかった。得られた偏光板の透過率は\*

合物を含有する樹脂組成物からなる接着層が耐水性に優れており、そのため高温・高湿度下においても偏光性能

の著しい低下が起こることがなく、耐湿熱性に優れている。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA27 BB33 BB43 BB51  
BB62 BC03 BC10 BC14 BC22  
2H091 FA08 FB02 FB13 FC05 FC25  
FC29 FC30 FD07 FD14 GA16  
GA17 LA03 LA04 LA11 LA16  
4F100 AJ06 AK21 BA02 CB02 GB41  
JD05 JJ03



**DERWENT-ACC-NO:** 2004-249903

**DERWENT-WEEK:** 200875

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Polarizing plate for liquid  
crystal display, has cellulose  
acetate group protective film  
provided on polarization film  
surface(s) through adhesive layer  
containing specific resin  
composition

**INVENTOR:** FUJIWARA N; HAYASHI T ; ISOZAKI T

**PATENT-ASSIGNEE:** KURARAY CO LTD[KURS]

**PRIORITY-DATA:** 2002JP-116501 (April 18, 2002)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 2003307623 A	October 31, 2003	JA
JP 4170015 B2	October 22, 2008	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP2003307623A	N/A	2002JP-116501	April 18, 2002
JP 4170015B2	Previous Publ	2002JP-116501	April 18, 2002

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	G02B5/30 20060101
CIPP	G02B5/30 20060101
CIPS	B32B7/12 20060101
CIPS	B32B7/12 20060101
CIPS	G02F1/1335 20060101
CIPN	G02F1/1335 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 2003307623 A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - The polarizing plate has a cellulose acetate group protective film provided on the surface(s) of a polarization film containing polyvinyl alcohol through an adhesive layer. The adhesive layer contains resin composition comprising vinyl alcohol group polymer and inorganic layered compound.

DESCRIPTION - The vinyl alcohol group polymer is modified vinyl alcohol group polymer.

USE - For liquid crystal display.

ADVANTAGE - The polarizing plate has excellent moisture proof property and favorable polarization property even under high temperature and humidity.

**TITLE-TERMS:** POLARISE PLATE LIQUID CRYSTAL  
DISPLAY CELLULOSE ACETATE GROUP  
PROTECT FILM SURFACE THROUGH  
ADHESIVE LAYER CONTAIN SPECIFIC  
RESIN COMPOSITION

**DERWENT-CLASS:** A11 A14 A89 L03 P73 P81 U14 V07

**CPI-CODES:** A03-A02; A10-E09B2; A12-L03B; L03-  
G02A; L03-G05B;

**EPI-CODES:** U14-K01A1C;

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING:** Polymer Index [1.1]  
2004 ; G3645 G3634 D01  
D03 D11 D10 D23 D22  
D31 D42 D50 D63 D76  
F24 F34 F41 H0293  
P0599 G3623 R01853  
133916 90357; S9999  
S1285\*R;

Polymer Index [1.2]  
2004 ; Q9999 Q9450  
Q8264; Q9999 Q8322  
Q8264; K9676\*R; K9574  
K9483; B9999 B3509  
B3485 B3372; B9999

B4342 B4240; B9999  
B4682 B4568; B9999  
B4706\*R B4568; ND01;

Polymer Index [2.1]  
2004 ; P1707 P1694  
D01; S9999 S1285\*R;  
M9999 M2391;

Polymer Index [2.2]  
2004 ; Q9999 Q9450  
Q8264; Q9999 Q8322  
Q8264; K9676\*R; K9574  
K9483; B9999 B3509  
B3485 B3372; B9999  
B4342 B4240; B9999  
B4682 B4568; B9999  
B4706\*R B4568; ND01;

Polymer Index [2.3]  
2004 ; B9999 B5301  
B5298 B5276;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2004-098054

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 2004-198079

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the polarizing plate excellent in resistance to moist heat.

[0002]

[Description of the Prior Art]The polarizing plate which has a penetration and interception function of light is a fundamental component of a liquid crystal display (LCD) in the liquid crystal which has a switching function of light. The field of application of this LCD in recent years, from small equipment, such as a calculator at the time in early stages of development, and a wrist watch. Since the use in large areas, such as a notebook sized personal computer, a word processor, a liquid crystal color projector, a navigation system for mount, and a liquid crystal television, has increased, the polarizing plate which was conventionally excellent in endurance, especially the resistance to moist heat under an elevated temperature and high humidity more than elegance is called for increasingly.

[0003]Generally a polarizing plate is a polyvinyl alcohol film (hereafter, this is written as a "PVA film" and). writing polyvinyl alcohol which is a raw material of this as "PVA" -- it is -- uniaxial stretching being carried out and, After dyeing using iodine or dichromatic dye or dyeing and carrying out uniaxial stretching, It is manufactured by performing fixed processing with a boron compound by pasting together protective films, such as a cellulose triacetate (TAC) film and a cellulose-acetate-butyrate (CAB) film, to the polarization film obtained (dyeing and fixed processing may be simultaneous).

[0004]Although the polarization film dyed using iodine is [ among these ] excellent in the polarizability in the first stage after manufacture, since the endurance to heat and the endurance to water are inferior in it, there is a problem that polarizability falls in the state of [ highly humid ] an elevated temperature. In order to raise the endurance of a polarization film, denaturalize, or carry out fixed processing, and make PVA construct a bridge with a boron compound at the time of manufacture of a polarization film, or. Although methods, such as heat-treating or pasting together the film which turns into a polarization film from a high molecular compound with low moisture vapor transmission, are tried, it is hard to say that any method is enough.

[0005]Although the polarization film dyed using dichromatic dye is excellent in heat and the endurance to

water compared with an iodine system polarization film, under an elevated temperature and high humidity, orientation relaxation of a PVA molecule takes place and it has the problem said that polarizability falls gradually.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the polarizing plate excellent in resistance to moist heat which cancels the fault in the above-mentioned conventional technology and in which the remarkable fall of polarizability does not take place under an elevated temperature and high humidity.

[0007]

[Means for Solving the Problem]A result of having repeated examination paying attention to a glue line of a polyvinyl alcohol system polarization film and a protective film which constitute a polarizing plate in order that this invention persons might solve the above-mentioned technical problem, By using a resin composition containing a vinyl alcohol system polymer and an inorganic laminar compound as a glue line, it finds out that a polarizing plate excellent in resistance to moist heat in which a remarkable fall of polarizability does not take place under an elevated temperature and high humidity is obtained, and came to complete this invention. Namely, this invention at least on one side of a polyvinyl alcohol system polarization film. A polarizing plate which provides a cellulose acetate system protective film via a glue line which consists of a resin composition containing a vinyl alcohol system polymer (this may be hereafter written as a "PVA system polymer") and an inorganic laminar compound, and is characterized by things is provided.

[0008]

[Embodiment of the Invention]It explains in more detail about this invention below. PVA used as a raw material of a polarization film in this invention is manufactured by saponifying the polyvinyl ester produced by polymerizing vinyl ester, for example. To the main chain of PVA, unsaturated carboxylic acid or its derivative, unsaturation sulfonic acid, or its derivative, The denaturation PVA which carried out the graft copolymerization of the alpha olefin of the carbon numbers 2-30, etc. at a rate below 15 mol %, Vinyl ester, unsaturated carboxylic acid or its derivative, unsaturation sulfonic acid, or its derivative, The denaturation PVA manufactured by saponifying the denaturation polyvinyl ester which carried out copolymerization of the alpha olefin of the carbon numbers 2-30, etc. at a rate below 15 mol %, What is called polyvinyl-acetal resin etc. that constructed [ denaturation / PVA / un-denaturalizing or ] the bridge in some hydroxyl groups by aldehyde, such as formalin, butylaldehyde, and the Benz aldehyde, can be mentioned.

[0009]As the aforementioned vinyl ester, vinyl acetate, formic acid vinyl, vinyl propionate, butanoic acid vinyl, vinyl pivalate, BASA tick acid vinyl, lauric acid vinyl, stearic acid vinyl, benzoic acid vinyl, etc. are illustrated.

[0010]Copolymerization of the monomer used for the denaturation PVA is carried out mainly for the purpose of denaturation, and it is used in the range which does not spoil the meaning of this invention. As such a monomer, for example Ethylene, propylene, 1-butene, olefins [ , such as isobutene, ]; -- acrylic acid and its salt; -- methyl acrylate. Ethyl acrylate, acrylic acid n-propyl, acrylic acid i-propyl, Acrylic acid n-butyl, acrylic acid i-butyl, acrylic acid t-butyl, To acrylic acid 2-ethyl, acrylic ester; methacrylic acid and its salt; methyl

methacrylate, such as KISHIRU, acrylic acid dodecyl, and acrylic acid octadecyl, Ethyl methacrylate, methacrylic acid n-propyl, methacrylic acid i-propyl, N-butyl methacrylate, methacrylic acid i-butyl, t-butyl methacrylate, To methacrylic acid 2-ethyl, methacrylic-acid-ester; acrylamide, such as KISHIRU, methacrylic acid dodecyl, and methacrylic acid octadecyl, N-methylacrylamide, N-ethylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, Acrylamide derivatives, such as diacetone acrylamide, acrylamide propanesulfonic acid and its salt, acrylamide propyldimethylamine and its salt, N-methylolacrylamide, and its derivative; Methacrylamide, N-methylmethacrylamide, N-ethylmethacrylamide, methacrylamide propanesulfonic acid, and its salt, Methacrylamide derivative; N-vinylformamides, such as methacrylamide propyldimethylamine and its salt, N-methylolacrylamide, and its derivative, N-vinylamide, such as N-vinylacetamide and N-vinyl pyrrolidone; The methyl vinyl ether, Ethyl vinyl ether, n-propylvinyl ether, i-propylvinyl ether, n-butylvinyl ether, i-butylvinyl ether, t-butylvinyl ether, Vinyl ether, such as dodecylvinyl ether and stearylvinyl ether; Acrylonitrile, Nitril, such as a methacrylonitrile; VCM/PVC, a vinylidene chloride, Vinylic halide, such as vinyl fluoridation and vinylidene fluoride; Allyl acetate, allyl compound [, such as an allyl chloride, ]; -- maleic acid and its salt, or ester; -- itaconic acid and its salt, or ester; -- vinylsilyl compound [, such as vinyltrimetoxysilane ]; -- isopropenyl acetate etc. can be mentioned. Also in these, alpha olefin is preferred and especially ethylene is preferred.

[0011]As for the amount of denaturation of the denaturation PVA, it is preferred that it is less than [ 15 mol % ].

[0012]More than 90 mol % of the saponification degree of PVA is preferred from a durable point, more than its 95 mol % is more preferred, more than its 98 mol % is still more preferred, and more than its 99 mol % is especially the most preferred.

[0013]Said saponification degree shows the rate of a unit that the vinyl alcohol unit actually saponifies, in the unit by which it is changed into a vinyl alcohol unit by saponification and in which it deals. The saponification degree of PVA measured by the method given in JIS.

[0014]As for the degree of polymerization of PVA, 500 or more are preferred from a point of polarizability, 1000 or more are more preferred, 1500 or more are still more preferred, and 2500 especially or more are the most preferred. As for the maximum of a PVA degree of polymerization, 8000 or less are preferred, and 6000 or less are more preferred.

[0015]The degree of polymerization of said PVA is measured according to JIS K 6726. That is, after re-saponifying and refining PVA, it asks from the limiting viscosity measured by underwater [ 30 \*\* ].

[0016]As a method of manufacturing a PVA film using said PVA, Use the PVA solution which dissolved PVA in the solvent, and For example, the flow casting producing-film method, The wet producing-film method (regurgitation to the inside of a poor solvent), the gel producing-film method (once carrying out the cooling gelling of the PVA solution) Extraction removal of the solvent can be carried out and the method of obtaining a PVA film and the method by such combination, the melting extrusion producing-film method performed by fusing hydrous PVA (the organic solvent etc. may be included), etc. can be adopted. It is desirable from a polarization film with the good flow casting producing-film method and melting extrusion producing-film

method being obtained also in these.

[0017]As a solvent which dissolves PVA used when manufacturing a PVA film, For example, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, ethylene glycol, glycerin, propylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, trimethylolpropane, ethylenediamine, diethylenetriamine, glycerin, water, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more can be used among these. Also in these, the mixed solvent of dimethyl sulfoxide, water, or glycerin and water is used suitably.

[0018]10 to 70 % of the weight is preferred for the PVA solution or the PVA concentration of hydrous PVA used when manufacturing a PVA film, 10 to 60 % of the weight is more preferred for it, 13 to 55 % of the weight is still more preferred for it, and 15 to 50 % of the weight is especially the most preferred for it. This PVA solution or hydrous PVA may be made to contain a plasticizer, a surface-active agent, dichromatic dye, etc. if needed.

[0019]When manufacturing a PVA film, it is preferred as a plasticizer to add polyhydric alcohol. As polyhydric alcohol, for example Ethylene glycol, glycerin, Propylene glycol, a diethylene glycol, diglycerol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, trimethylolpropane, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more can be used among these. Diglycerol, ethylene glycol, and glycerin are suitably used from a ductility improved effect also in these.

[0020]As an addition of polyhydric alcohol, one to 30 weight section is preferred to PVA100 weight section, three to 25 weight section is more preferred, and five to 20 weight section is especially the most preferred. If less than one weight section, a dye affinity and ductility may fall, if more than 30 weight sections, a PVA film becomes flexible too much and handling nature may fall.

[0021]When manufacturing a PVA film, it is preferred to add a surface-active agent. Although there is no limitation in particular as a kind of surface-active agent, an anionic or nonionic surface-active agent is preferred. As an anionic surface-active agent, the anionic surface-active agent of sulfonic acid types, such as sulfate ester types, such as carboxylic types, such as potassium laurate, and octyl sulfate, and dodecylbenzene sulfonate, is preferred, for example. As a nonionic surface-active agent, for example Alkyl ether types, such as polyoxyethylene oleyether, Alkylphenyl ether types, such as polyoxyethylene octylphenyl ether, Alkylamine types, such as alkyl ester types, such as polyoxyethylene laurate, and polyoxyethylene lauryl aminoether, Polypropylene glycol ether types, such as alkylamide types, such as polyoxyethylene lauric acid amide, and polyoxyethylene polyoxypropylene ether, Nonionic surface-active agents, such as allylphenyl ether types, such as alkanol amide types, such as oleic acid diethanolamide, and polyoxyalkylene allylphenyl ether, are preferred. It can be used in one sort or two sorts or more of combination of these surface-active agents.

[0022]As an addition of a surface-active agent, 0.01 to 1 weight section is preferred to PVA100 weight section, 0.02 to 0.5 weight section is more preferred, and 0.05 to 0.3 weight section is especially the most preferred. If less than 0.01 weight sections, the effect of the improvement in ductility or the improvement in a dye affinity will not show up easily, if more than one weight section, it may be eluted on the surface of a PVA



film, and may become a cause of blocking, and handling nature may fall.

[0023]The thickness of a PVA film is 5-150 micrometers preferably, is 20-100 micrometers more preferably, is 30-90 micrometers still more preferably, and is 35-80 micrometers most preferably.

[0024]In order to manufacture a polarization film from a PVA film, what is necessary is just to heat-treat this PVA film dyeing, uniaxial stretching, fixed processing, a drying process, and also if needed, for example, and there is no restriction in particular in the operation order of dyeing, uniaxial stretching, and fixed processing. Uniaxial stretching may be performed two times or more.

[0025]Either after uniaxial stretching is possible for dyeing before uniaxial stretching at the time of uniaxial stretching. As a color used for dyeing, iodine-potassium iodide; -- direct black . 17, 19, and 154; direct Brown . 44, 106, 195, 210, 223;. the Dailekh treads 2, 23, 28, 31, 37, 39, 79, 81, 240, and 242 and 247; direct blue 1, 15, 22, 78, 90, 98, 151, 168, 202, 236, 249, and 270; direct violet . 9, 12, 51, 98; direct green 1, 85; direct yellow 8, 12, 44, 86, 87; direct orange Dichromatic dye, such as 26, 39, 106, and 107, etc. can use it with one sort or two sorts or more of mixtures. Usually, although it is common to carry out by making a PVA film immersed into the solution containing the above-mentioned color as for dyeing, in particular the processing condition or disposal method, such as mixing a PVA film and producing a film, are not restricted.

[0026]The wet extending method which extends a PVA film in a warm water solution (it may be among the solution containing said color and the after-mentioned fixed treatment bath), or the dry-heat-stretching method which extends the PVA film after water in the air can be used for uniaxial stretching. Although it is not limited, when extending a PVA film in warm water (wet extension) and 30-90 °C carries out dry heat stretching especially of the extension temperature again, 50-180 °C is preferred for it. As for the draw magnification (the case of multi stage uniaxial stretching total draw magnification) of uniaxial stretching, 4 or more times is preferred from a point of polarizability, and especially its 5 or more times are the most preferred. Although the maximum of draw magnification does not have restriction in particular, since uniform extension is easy to be obtained with being 8 or less times, it is desirable. As for the thickness of the film after extension, 3-75 micrometers is preferred, and its 5-50 micrometers are more preferred.

[0027]For the purpose of strengthening adsorption of the above-mentioned color to a PVA film, fixed processing is performed in many cases. Boric acid and/or a boron compound are usually added by the treatment bath used for fixed processing. An iodine compound may be added in a treatment bath if needed.

[0028]As for the drying process (heat treatment) of an oriented film, it is preferred to carry out at 30-150 °C, and it is more preferred to carry out at 50-150 °C.

[0029]A polarizing plate is manufactured by pasting a cellulose acetate system protective film together at least to one side of the polarization film produced by making it above via a glue line. As a cellulose acetate system protective film, a triacetic acid cellulose film, a 2 acetic-acid cellulose film, acetic acid, a butanoic acid cellulose film, etc. are used. As for the cellulose acetate system protective film, chemical preparation by publicly known physical processing of plasma treatment, plasma-jet-flame-coating processing, glow discharge processing, corona discharge treatment, high frequency processing, electron beam treatment, etc., acid, or an alkali solution may be performed. There is no restriction in particular about the thickness of a cellulose acetate

system protective film, and a 25-200-micrometer-thick thing is usually used.

[0030]The PVA system polymer used as an ingredient of the resin composition which constitutes a glue line in this invention is manufactured by saponifying the polyvinyl ester produced by polymerizing vinyl ester. As vinyl ester, vinyl acetate, formic acid vinyl, vinyl propionate, butanoic acid vinyl, vinyl pivalate, BASA tick acid vinyl, lauric acid vinyl, stearic acid vinyl, benzoic acid vinyl, etc. are illustrated, and, generally vinyl acetate is used.

[0031]The resistance to moist heat under the elevated temperature and high humidity of a polarizing plate can be further raised by using the denaturation PVA system polymer manufactured by saponifying the denaturation polyvinyl ester which carried out copolymerization of the alpha olefin of the carbon numbers 2-30 to vinyl ester as an ingredient of a resin composition. As such alpha olefin, ethylene, propylene, 1-butene, isobutene, etc. can be illustrated and ethylene is preferred also in these. The content of the alpha olefin in a denaturation PVA system polymer is 1-24-mol %, and is 3-15-mol % preferably [ it is desirable and ] to 2-19-mol % and a pan. When the content of alpha olefin is less than [ 1 mol % ], If the effect by having made alpha olefin contain may not be revealed enough and the content of alpha olefin increases too much, This tendency will become remarkable, if the feature which the water solubility of a denaturation PVA system polymer falls, and PVA originally has becomes is easy to be spoiled and the content of alpha olefin exceeds 24-mol %.

[0032]When carrying out copolymerization of vinyl ester and the alpha olefin, a copolymerizable unsaturated monomer can be used in the range which does not spoil the effect of this invention if needed. As such an unsaturated monomer, for example Acrylic acid, methacrylic acid, Phthalic acid, phthalic anhydride, maleic acid, a maleic anhydride, itaconic acid, Itaconic-acid-anhydride, acrylonitrile, methacrylonitrile, and acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid and its sodium salt, Sodium vinylsulfonate, sodium allylsulfonate, ethyl-vinyl-ether, n-butylvinyl ether, VCM/PVC, vinyl bromide, and vinyl fluoridation, a vinylidene chloride, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, etc. can be mentioned. As for the content of the unsaturated monomer in a denaturation PVA system polymer, it is preferred that it is less than [ 10 mol % ], it is more preferred that it is less than [ 5 mol % ], and it is preferred that it is especially less than [ 2 mol % ].

[0033]The degrees of polymerization of a PVA system polymer are 100-3000 preferably, are 200-2000 more preferably, and are 300-1500 especially preferably. When the degree of polymerization of a PVA system polymer is less than 100, there is a tendency for the adhesive strength and intensity of a glue line which are formed from the resin composition containing a PVA system polymer and an inorganic laminar compound to run short. Since the viscosity of the adhesives solution prepared from the resin composition containing a PVA system polymer and an inorganic laminar compound becomes high too much when the degree of polymerization of a PVA system polymer exceeds 3000, there is a tendency for the workability at the time of applying an adhesives solution to fall, and for the productivity of a polarizing plate to fall.

[0034]The degree of polymerization of said PVA system polymer is measured according to JIS K 6726. That is, after re-saponifying and refining a PVA system polymer, it asks from the limiting viscosity measured by underwater [ 30 \*\* ].

[0035]More than 90 mol % of the saponification degree of a PVA system polymer is preferred from a point of

the endurance of the glue line formed from the resin composition containing a PVA system polymer and an inorganic laminar compound, more than its 95 mol % is more preferred, and more than its 99 mol % especially is preferred.

[0036] Said saponification degree shows the rate of a unit that the vinyl alcohol unit actually saponifies, in the unit by which it is changed into a vinyl alcohol unit by saponification and in which it deals. The saponification degree of the PVA system polymer measured by the method given in JIS.

[0037] The inorganic laminar compound used in this invention means the inorganic compound in which the sheet which the atom combined strongly and arranged densely by the covalent bond etc. has the structure piled up almost in parallel with weak power, such as Van der Waals force and electrostatic force. From a waterproof point of the polarizing plate made into the purpose, an inorganic laminar compound is an interval (it can ask with an X-ray diffraction method) of sheets, and is the mean particle diameter (when particles are tabular) of particles. It is preferred that the value which <sup>(ed)</sup> mean particle diameter of the plane direction is in the range of 100-10000, it is more preferred that it is in the range of 500-9000, and especially the thing in the range of 1000-8000 is preferred. It is more desirable for an inorganic laminar compound to blend and use that from which the mean particle diameter of particles differs.

[0038] In this invention, mica, talc, montmorillonite, kaolinite, a vermiculite, etc. are mentioned as an usable laminar inorganic compound, for example.

[0039] The laminar inorganic compound which has the character which swells or carries out cleavage by being immersed in an organic solvent or an inorganic solvent also in the above-mentioned laminar inorganic compound (in this specification) such a laminar inorganic compound is put in block -- "a swelling inorganic compound" -- calling -- it is preferably used from revealing the outstanding water resisting property, especially when it is considered as a resin composition combining a PVA system polymer. When the same operation is added as that a laminar inorganic compound swells means here the phenomenon in which the interval between layers seen with the X-ray diffraction method spreads when a laminar inorganic compound is immersed in an organic solvent with a superfluous size, or an inorganic solvent and a laminar inorganic compound carries out cleavage, The phenomenon which shows whether the peak which shows the interval between layers becomes small, and an action which disappears is said. What swells with water or carries out cleavage also among swelling inorganic compounds is most excellent from a viewpoint which obtains the polarizing plate excellent in resistance to moist heat, and preferred.

[0040] As a swelling inorganic compound, a vermiculite, montmorillonite, the synthetic swelling fluoride mica in which lithium, sodium, etc. were intercalated between layers, etc. are mentioned. The montmorillonite and swelling fluoride mica which have cleavability with an aqueous solvent especially are preferred, and since it excels especially in cleavability and has the characteristics, such as the homogeneity of the quality by being a compound, and a high grade, the swelling fluoride mica in which lithium, sodium, etc. were intercalated between layers is the optimal.

[0041] Are in charge of manufacturing a resin composition using a PVA system polymer and an inorganic laminar compound, Although there is no restriction in particular about the compounding ratio of a PVA system

polymer and an inorganic laminar compound, From a viewpoint of giving barrier property to the glue line formed from a resin composition. It is preferred that it is 1 % of the weight or more in the wt. ratio (inorganic laminar compound/(PVA system polymer + inorganic laminar compound)) of the inorganic laminar compound to both a PVA system polymer and an inorganic laminar compound, 3 % of the weight or more is more preferred, especially 5 % of the weight or more is preferred, and 8 % of the weight is the most preferred. As for the wt. ratio of the inorganic laminar compound to both a PVA system polymer and an inorganic laminar compound, it is preferred that it is 70 or less % of the weight. When the wt. ratio of an inorganic laminar compound exceeds 70 % of the weight, the viscosity of an adhesives solution becomes high too much, and there is a tendency for the workability at the time of applying an adhesives solution to fall. As for the wt. ratio of an inorganic laminar compound, it is more preferred that it is 50 or less % of the weight from a point of the transparency of a glue line, and its 30 or less % of the weight is the most preferred from a viewpoint of suppressing the rise of the viscosity of an adhesives solution and realizing the uniform spreading.

[0042]In this invention, as an ingredient of a resin composition, the cross linking agent of a PVA system polymer can be further added to a PVA system polymer and a laminar inorganic compound, and, thereby, the water resisting property of a glue line can be raised. There is no restriction especially as a cross linking agent which can be used for this purpose, and any publicly known cross linking agent can be used preferably. As an example of a cross linking agent, phenol resin, melamine resin, urea resin, polyamide polyurea, A dimethylolurea, dimethylolmelamine, a polyvalent epoxy compound, a dialdehyde compound, Polyvalent isocyanate resin, an aziridine compound, a polyamide amine epichlorohydrin compound, An activation vinyl compound, a dicarbonate compound, colloidal silica, zirconium salt, Polyvalent metallic salt, boric acid, phosphoric acid, polyacrylic acid, dicarboxylic acid, an adipic acid anhydride, Titanium compounds, such as a succinic acid anhydride, tetraisopropyl titanate, and diisopropoxy bis(acetylacetone)titanate, etc. can be mentioned, In addition, use of radical generators, such as coupling agents, such as 3-glycide propyl methoxysilane, and peroxide, etc. is also possible.

[0043]Also in the above-mentioned cross linking agent, an activation vinyl compound, a dicarbonate compound, Colloidal silica, zirconium salt, polyvalent metallic salt, boric acid, phosphoric acid, Titanium compounds, such as polyacrylic acid, dicarboxylic acid, an adipic acid anhydride, a succinic acid anhydride, tetraisopropyl titanate, and diisopropoxy bis(acetylacetone)titanate, are excellent in the balance of viscosity, adhesive strength, etc., and the optimal.

[0044]As for the addition of a cross linking agent, it is preferred that it is 0.5 % of the weight or more in (cross linking agent/(PVA system polymer + cross linking agent)), its 1 % of the weight or more is more preferred, and especially its 2 % of the weight or more is preferred. When the wt. ratio of the cross linking agent to both a PVA system polymer and a cross linking agent is less than 0.5 % of the weight, an effect is not revealed by having added the cross linking agent. As for the wt. ratio of the cross linking agent to both a PVA system polymer and a cross linking agent, it is preferred that it is 50 or less % of the weight, its 40 or less % of the weight is more preferred, and especially its 30 or less % of the weight is preferred. When the wt. ratio of a cross linking agent exceeds 50 % of the weight, there is a tendency for the transparency of a glue line, a

water resisting property, etc. which are formed from a resin composition to fall.

[0045] There is no restriction in particular as a method of manufacturing an adhesives solution from the resin composition containing a PVA system polymer and an inorganic laminar compound, (1), after adding a PVA system polymer to the inside which made water distribute a laminar inorganic compound beforehand, [ for example, ] It heats, and the method of dissolving, the method of preparing separately the dispersion liquid and the PVA system polymer solution of (2) laminar inorganic compounds, respectively, and blending these, (3) water, a PVA system polymer, and a laminar inorganic compound are fed into a container at once, and the method of dissolving, etc. are mentioned. . [ whether a cross linking agent is supplied in the stages where it is arbitrary when manufacturing an adhesives solution in accordance with the above-mentioned method, in adding a cross linking agent further, and ] Or when applying the adhesives solution manufactured in accordance with the above-mentioned method, the method of applying, while mixing the solution of a cross linking agent beforehand prepared separately in the adhesives solution, etc. are mentioned, but it is not limited to these.

[0046] As for the coverage of an adhesives solution, it is preferred that the thickness (thickness of a glue line) measured in the state where it dried is 0.5-20 micrometers, and it is more preferred that it is 1-5 micrometers. If water resisting property sufficient in less than 0.5 micrometer may not be revealed and it exceeds [ the thickness of a glue line ] 20 micrometers on the other hand, when there will be a tendency for the load at the time of desiccation of an adhesives solution to become large and a polarizing plate will be manufactured, it is a problem.

[0047]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited at all by these. It is a weight reference unless in particular "%" and a "part" refuse in the following examples and comparative examples. The following methods estimated the dichroism ratio in an example and a comparative example.

[0048] Dichroism ratio: The dichroism ratio was used as an index by which the polarizability of the obtained polarization film is evaluated. This dichroism ratio was calculated from the following formula using the transmissivity  $T_s$  (%) and the polarization degree  $P$  (%) which were obtained by doing measurement and calculation with illuminant C and a 2 times view using the spectrophotometer based on Electronic Industries Association of Japan standard (EIAJ) LD-201-1983.

Dichroism ratio =  $\log(T_s/100 - (T_s/100) \times P/100) / \log(T_s/100 + (T_s/100) \times P/100)$

[0049] As a preparation vinyl alcohol system polymer of an example 11 adhesives solution, degree-of-polymerization 500 and saponification degree% of 99.0 mol, 8 mol of ethylene content% of ethylene modified polyvinyl alcohol was dissolved in hot water, and 20% of solution (resin solution A) was prepared. As an inorganic laminar compound, swelling fluoride mica (CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make ME-100) was distributed in water so that it might become 6% of concentration, this was stirred for 15 minutes using the home mixer, and dispersion liquid (filler dispersion liquid B) were prepared. The resin solution A and the filler dispersion liquid B were mixed so that the ratio of fluoride mica to total solids might be 20%, tetraisopropyl

titanate was further mixed at 2% of the weight of a rate to total solids as a cross linking agent to this, and the adhesives solution was prepared.

2) Gravure coating of the adhesives solution prepared in the above 1 to the production polyvinyl alcohol system polarization film of the polarizing plate was carried out, and the triacetic acid cellulose film which carried out saponification processing of the surface was pasted together to this. After repeating the lamination of this triacetic acid cellulose film twice [ one side / every ] and pasting a triacetic acid cellulose film together to both sides of a polarization film, it was made to dry and paste up at 50 \*\*, and the polarizing plate in which the triacetic acid cellulose film was stuck on both sides of the polarization film was obtained. When the section of the polarizing plate was observed, the thickness of an adhesives layer is 3 micrometers and the coating spots of the adhesives solution were not accepted. The transmissivity of the obtained polarizing plate was 42.57%, the polarization degree was 99.98%, and the dichroism ratio calculated by calculation from those values was 58.22. This polarizing plate was put into the homoiothermal constant humidity machine of 80 \*\*90%RH, and durability test of 1000 hours was done. The polarizability of 1000 hours after was 99.85% of a polarization degree, and the dichroism ratio 53.51 43.64%.

[0050]Except having changed the kind and addition of the vinyl alcohol system polymer and inorganic laminar compound which are used for Example 2 - 5 adhesives solutions, and the cross linking agent, as shown in Table 1, the same operation as Example 1 was performed, and the polarizing plate was produced. About the obtained polarizing plate, the result of having calculated transmissivity, the polarization degree, and the dichroism ratio was shown in Table 2. The result obtained by doing durability test still like Example 1 was shown in Table 2.

[0051]Except having changed the kind and addition of the vinyl alcohol system polymer and inorganic laminar compound which are used for the comparative example 1 and 2 adhesives solutions, and the cross linking agent, as shown in Table 1, the same operation as Example 1 was performed, and the polarizing plate was produced. About the obtained polarizing plate, the result of having calculated transmissivity, the polarization degree, and the dichroism ratio was shown in Table 2. The result obtained by doing durability test still like Example 1 was shown in Table 2.

[0052]

[Table 1]

	PVA系重合体			無機層状化合物		架橋剤	
	エチレン変性量(モル%)	重合度	けん化度(モル%)	種類	添加量(重量%)	種類	添加量(重量%)
実施例 1	8	500	99.0	膨潤性フッ素雲母	20	テトライソフ"ロヒ"ルチタネート	2
実施例 2	7	1000	98.5	膨潤性フッ素雲母	20	テトライソフ"ロヒ"ルチタネート	2
実施例 3	5	800	98.5	膨潤性フッ素雲母	20	—	0
実施例 4	8	500	99.0	膨潤性フッ素雲母	10	—	0
実施例 5	0	500	99.0	膨潤性フッ素雲母	20	—	0
比較例 1	0	500	99.0	—	0	—	0
比較例 2	8	500	99.0	—	0	テトライソフ"ロヒ"ルチタネート	2

[0053]

[Table 2]

	初期性能			耐久性試験後		
	透過率 (%)	偏光度 (%)	二色性比	透過率 (%)	偏光度 (%)	二色性比
実施例 1	42.57	99.98	58.22	43.63	99.85	53.51
実施例 2	42.57	99.98	58.22	43.96	99.78	53.46
実施例 3	42.57	99.98	58.22	44.34	99.45	48.96
実施例 4	42.57	99.98	58.22	44.50	99.03	44.86
実施例 5	42.57	99.98	58.22	44.92	98.34	43.07
比較例 1	42.57	99.98	58.22	45.97	95.08	34.77
比較例 2	42.57	99.98	58.22	45.68	96.43	37.98

[0054]

[Effect of the Invention]The polarizing plate of this invention excels [ glue line / which consists of a resin composition containing the vinyl alcohol system polymer and inorganic laminar compound which were provided in the middle of a polyvinyl alcohol system polarization film and a cellulose acetate system protective film ] in the water resisting property.

Therefore, the remarkable fall of polarizability does not take place under an elevated temperature and high humidity, and it excels in resistance to moist heat.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A polarizing plate which provides a cellulose acetate system protective film via a glue line which becomes at least one side of a polyvinyl alcohol system polarization film from a resin composition containing a vinyl alcohol system polymer and an inorganic laminar compound.

[Claim 2]a vinyl alcohol system polymer -- an alpha olefin unit -- 1-24-mol % -- the polarizing plate according to claim 1 which is a denaturation vinyl alcohol system polymer to contain.

[Claim 3]The polarizing plate according to claim 1 or 2 which is an inorganic laminar compound in which an inorganic laminar compound has swelling nature.

[Claim 4]A polarizing plate given in any 1 paragraph of claims 1-3 in which a resin composition contains a cross linking agent other than a vinyl alcohol system polymer and an inorganic laminar compound further.

---

[Translation done.]